

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230434

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01M 14/00

(21)Application number : 2000-259215

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.2000

(72)Inventor : SHIRATO KENTARO  
KUBOTA TADAHICO  
SEN SHOICHI

(30)Priority

Priority number : 11351838 Priority date : 10.12.1999 Priority country : JP

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment sensitized photoelectric conversion element which conquers a defect that photoelectric conversion efficiency and durability are not compatible, which has been viewed in a conventional pigment sensitized photoelectric conversion element, and which has high photoelectric conversion performance and durability, and to provide a solar battery.

SOLUTION: In a photoelectric conversion element which has a conductive support body, a photosensitive layer including semiconductor fine grains adsorbing pigment applied on the conductive support body, a charge moving layer and a counter electrode, and in which pigment is sensitized, p-type inorganic compound semiconductor and fused salt electrolyte are included in the charge moving layer, and the photoelectric conversion element and a solar battery are constituted.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-230434  
(P2001-230434A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	E 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2000-259215 (P2000-259215)  
(22) 出願日 平成12年8月29日 (2000.8.29)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-351838  
(32) 優先日 平成11年12月10日 (1999.12.10)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72) 発明者 白土 健太郎  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(72) 発明者 窪田 忠彦  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 従来の色素増感型の光電変換素子に見られた光電変換効率と耐久性が両立しないという欠点を克服し、高い光電変換能と耐久性を有する色素増感光電変換素子およびこれを用いた太陽電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体、該導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子を含む感光層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、該電荷移動層に p 型無機化合物半導体および熔融塩電解質を含有させて光電変換素子および太陽電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

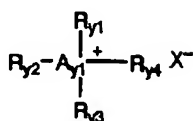
【請求項1】 導電性支持体、該導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子を含む感光層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、該電荷移動層が、p型無機化合物半導体および熔融塩電解質を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記p型無機化合物半導体のバンドギャップが2eV以上であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

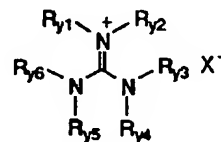
【請求項3】 前記p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルが4.5eV以上5.5eV以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。



(Y-a)



(Y-b)



(Y-c)

一般式 (Y-a)、(Y-b) および (Y-c) 中、 $Q_{Y1}$  は窒素原子と共に5または6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $R_{Y1}$ 、 $R_{Y2}$ 、 $R_{Y3}$ 、 $R_{Y4}$ 、 $R_{Y5}$  および  $R_{Y6}$  はそれぞれ独立に炭素原子数1~24の置換または無置換のアルキル基またはアルケニル基を表す。 $A_{Y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。 $X^-$  は一価のアニオンを表す。

【請求項8】 前記一般式 (Y-a) において、 $Q_{Y1}$  がピリジン環、イミダゾール環およびトリアゾール環から選ばれる芳香族環のカチオンであることを特徴とする請求項7に記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記一般式 (Y-a)、(Y-b) または (Y-c) の熔融塩電解質の $X^-$  が  $SCN^-$  である請求項7または8に記載の光電変換素子。

【請求項10】 前記熔融塩電解質のp型無機化合物半導体に対する質量組成比が0.01質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項11】 前記導電性支持体と感光層の間に酸化半導体からなる下塗り層が設けられていることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項12】 前記色素がルテニウム錯体色素またはメチン色素であることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項13】 前記半導体微粒子が二酸化チタン微粒子であることを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項14】 請求項1~13のいずれかに記載された光電変換素子を用いた太陽電池。

【請求項15】 請求項1~13に記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記p型無機化合物半導体が一価の銅を含む化合物半導体であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記一価の銅を含む化合物半導体がCuIであることを特徴とする請求項4に記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記一価の銅を含む化合物半導体がCuSCNであることを特徴とする請求項4に記載の光電変換素子。

10 【請求項7】 前記熔融塩電解質が下記一般式 (Y-a)、(Y-b) または (Y-c) で表されることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の光電変換素子。

【化1】

ル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737~740頁、1991年) および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられる色素の吸収がブロードなため、可視光線のほぼ全波長領域の光を電気に変換できることである。しかし、この素子は、対極との電気的接続を電解質溶液によって行う湿式太陽電池であるため、長期にわたって使用すると電解液の枯渇により光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。湿式

太陽電池における経時での電解液の枯渇を防ぐため、J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998) 1492-1496やChem. Mater. 1998, 10, 1501-1509にはCuIやCuSCNなど無機正孔輸送材料を用いて固体化した光電変換素子が提案されている。しかし、これらの正孔輸送材料を用いた光電変換素子は検討の結果、数日間で短絡電流密度などの光電変換特性が顕著に劣化するという問題のあることが判明した。

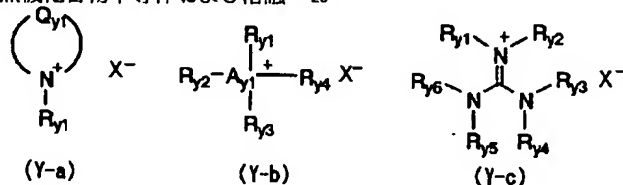
#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色素増感型の光電変換素子をもつ上記の欠点を克服し、耐久性に優れた色素増感光電変換素子およびこれを用いた太陽電池を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記の発明を特定する下記事項によって達成される。

(1) 導電性支持体、該導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子を含む感光層、電荷移動層および対極を有する色素増感された光電変換素子において、該電荷移動層が、p型無機化合物半導体および溶融



【0006】一般式 (Y-a)、(Y-b) および (Y-c) 中、 $Q_{y1}$  は窒素原子と共に5または6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表す。 $R_{y1}$ 、 $R_{y2}$ 、 $R_{y3}$ 、 $R_{y4}$ 、 $R_{y5}$  および  $R_{y6}$  はそれぞれ独立に炭素原子数1~24の置換または無置換のアルキル基またはアルケニル基を表す。 $A_{y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。 $X^-$  は一価のアニオンを表す。

(8) 前記一般式 (Y-a) において、 $Q_{y1}$  がピリジン環、イミダゾール環およびトリアゾール環から選ばれる芳香族環のカチオンであることを特徴とする(7)に記載の光電変換素子。

(9) 前記一般式 (Y-a)、(Y-b) または (Y-c) の溶融塩電解質の $X^-$ がSCN $^-$ である(7)または(8)に記載の光電変換素子。

(10) 前記溶融塩電解質のp型無機化合物半導体に対する質量組成比が0.01質量%以上50質量%以下であることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の光電変換素子。

(11) 前記導電性支持体と感光層の間に酸化物半導体からなる下塗り層が設けられていることを特徴とする(1)~(10)のいずれかに記載の光電変換素子。

(12) 前記色素がルテニウム錯体色素またはメチン色素であることを特徴とする(1)~(11)のいずれかに記載の光電変換素子。

塩電解質を含有することを特徴とする光電変換素子。

(2) 前記p型無機化合物半導体のバンドギャップが2eV以上であることを特徴とする上記(1)に記載の光電変換素子。

(3) 前記p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルが4.5eV以上5.5eV以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 前記p型無機化合物半導体が一価の銅を含む化合物半導体であることを特徴とする(1)、(2)または(3)に記載の光電変換素子。

(5) 前記一価の銅を含む化合物半導体がCuIであることを特徴とする(4)に記載の光電変換素子。

(6) 前記一価の銅を含む化合物半導体がCuSCNであることを特徴とする(4)に記載の光電変換素子。

(7) 前記溶融塩電解質が下記一般式 (Y-a)、(Y-b) または (Y-c) で表されることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

#### 【0005】

#### 【化2】

(13) 前記半導体微粒子が二酸化チタン微粒子であることを特徴とする(1)~(12)のいずれかに記載の光電変換素子。

(14) 上記(1)~(13)のいずれかに記載された光電変換素子を用いた太陽電池。

(15) 上記(1)~(13)に記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする太陽電池モジュール。

#### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】〔1〕光電変換素子

本発明の光電変換素子は、電荷移動層にp型無機化合物半導体および溶融塩電解質を含有するものである。好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に電荷移動層30から浸透した電荷輸送材料23とから構成する。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10側および/または対極導電層40側に、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにした

ものが太陽電池である。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。

【0008】図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。太陽電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

#### 【0009】(A) 電荷移動層

本発明における電荷移動層は色素の酸化体を迅速に還元し、色素との界面で注入された正孔を対極に輸送する機能を担う層である。本発明の電荷移動層は、p型無機化合物半導体および溶融塩電解質を主成分として構成されている。

#### 【0010】(1) p型無機化合物半導体

p型無機化合物半導体のバンドギャップは色素吸収を妨げないため大きいことが好ましい。本発明で使用するp型無機化合物半導体のバンドギャップは、2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。本

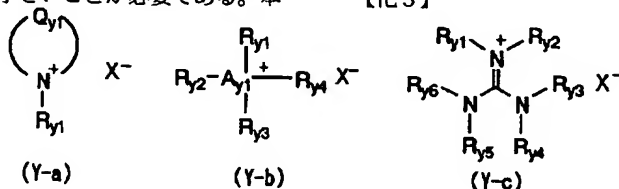
発明の光電変換素子に使用する色素によって電荷移動層に使用するp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7eV以上5.3eV以下であることが好ましい。本発明に好ましく使用されるp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体としてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。銅を含む化合物以外に用いることができるp型無機化合物半導体としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を挙げることができる。また、本発明のp型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/V・sec以下であり、さらに好ましくは10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/V・sec以上10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>/V・sec以下である。さらに、本発明の電荷移動層の好ましい導電率は10<sup>-8</sup> S/cm以上10<sup>2</sup> S/cm以下であり、さらに好ましくは10<sup>-6</sup> S/cm以上10 S/cm以下である。

#### 【0011】(2) 溶融塩電解質

溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。本発明の光電変換素子に用いる溶融塩電解質は、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知の塩を用いることができる。本発明の電荷移動層に好ましく使用される溶融塩電解質としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

#### 【0012】

#### 【化3】



【0013】一般式(Y-a)中、Q<sub>Y1</sub>は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Q<sub>Y1</sub>は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Q<sub>Y1</sub>により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、トリアゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましく、イミダゾール環が最も好ましい。Q<sub>Y1</sub>により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン

環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。Q<sub>Y1</sub>は置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ

シ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

【0014】 $R_{Y1}$ は炭素原子数1~24の置換又は無置換のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。 $R_{Y1}$ は直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のアルキル基、或いはビニル基、アリル基等のアルケニル基を好ましく使用することができる。 $R_{Y1}$ が置換基を有する場合の好ましい置換基は $Q_{Y1}$ で述べた置換基と同義である。本発明における $R_{Y1}$ として好ましいのは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0015】 $X^-$ は一価のアニオンを表す。本発明で好ましく使用される $X^-$ としては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等のハロゲン化物イオン、 $SCN^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $C_{10}H_7^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、トシレートアニオン( $TSO^-$ )、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $SbF_6^-$ 等が挙げられる。この中でも $I^-$ 、 $SCN^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、トシレートアニオン( $TSO^-$ )、 $F_3SO_3^-$ が特に好ましく、 $SCN^-$ が最も好ましい。

【0016】一般式(Y-b)中、 $A_{Y1}$ は窒素原子又はリン原子を表す。好ましい $A_{Y1}$ は窒素原子である。一般式(Y-b)中の $R_{Y1} \sim R_{Y4}$ は一般式(Y-a)中の $R_{Y1}$ と同義の炭素原子数1~24の置換又は無置換のアルキル基もしくはアルケニル基を表すが、 $R_{Y1} \sim R_{Y4}$ のうち2つ以上が互いに連結して $A_{Y1}$ を含む非芳香族環を形成してもよい。 $R_{Y1} \sim R_{Y4}$ が置換基を有する場合の好ましい置換基は一般式(Y-a)中の $R_{Y1}$ の場合と同じである。 $R_{Y1} \sim R_{Y4}$ として好ましいのは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。 $X^-$ は一般式(Y-a)中の $X^-$ と同義である。

【0017】一般式(Y-c)中の $R_{Y1} \sim R_{Y6}$ は一般式(Y-a)中の $R_{Y1}$ と同義であり、 $X^-$ は一般式(Y-a)中の $X^-$ と同義である。一般式(Y-c)中の $R_{Y1} \sim R_{Y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。 $R_{Y1} \sim R_{Y6}$

として好ましいのは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0018】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、 $Q_{Y1}$ 又は $R_{Y1} \sim R_{Y6}$ を介して多量体を形成してもよい。

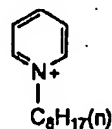
【0019】これらの溶融塩を本発明のp型無機化合物半導体と組み合わせて使用する場合これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0020】以下に、本発明において好ましく用いられる溶融塩の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【0021】

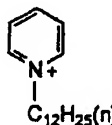
##### 【化4】

(Y1)



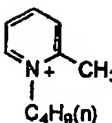
$X^-$   
Y1-1  $X=I$   
Y1-2  $X=BF_4$   
Y1-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
Y1-4  $X=PF_6$

(Y2)



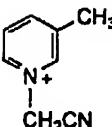
$X^-$   
Y2-1  $X=I$   
Y2-2  $X=BF_4$   
Y2-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$   
Y2-4  $X=PF_6$

(Y3)



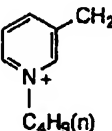
$X^-$   
Y3-1  $X=I$   
Y3-2  $X=BF_4$   
Y3-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y4)



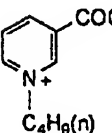
$X^-$   
Y4-1  $X=I$   
Y4-2  $X=BF_4$   
Y4-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y5)



$X^-$   
Y5-1  $X=I$   
Y5-2  $X=BF_4$   
Y5-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y6)



$X^-$   
Y6-1  $X=I$   
Y6-2  $X=BF_4$   
Y6-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

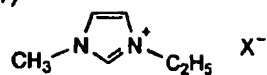
#### 【0022】

##### 【化5】

9

10

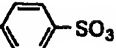
(Y7)



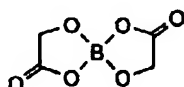
Y7-1 X=I

Y7-2 X=BF<sub>4</sub>Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y7-4 X=Br

Y7-5 X=CF<sub>3</sub>COOY7-6 X= CF<sub>3</sub>--SO<sub>3</sub>Y7-7 X=CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Y7-8 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Y7-9 X=CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>Y7-10 X=ClO<sub>4</sub>

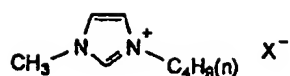
Y7-11 X=SCN

Y7-12 X=SbF<sub>6</sub>Y7-13 X=PF<sub>6</sub>Y7-14 X= Y7-15 X=N(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

【0023】

20 【化6】

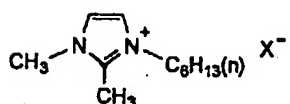
(Y8)



Y8-1 X=I

Y8-2 X=BF<sub>4</sub>Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

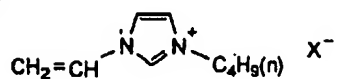
(Y9)



Y9-1 X=I

Y9-2 X=BF<sub>4</sub>Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

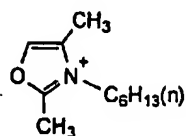
(Y10)



Y10-1 X=I

Y10-2 X=BF<sub>4</sub>Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

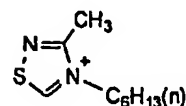
(Y11)



Y11-1 X=I

Y11-2 X=BF<sub>4</sub>Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y12)



Y12-1 X=I

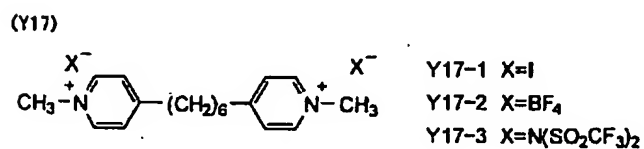
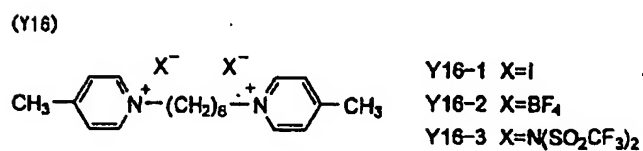
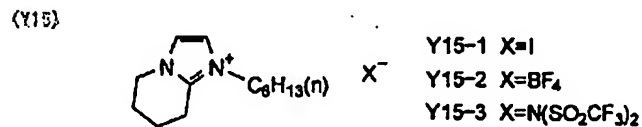
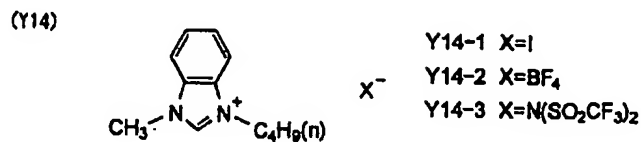
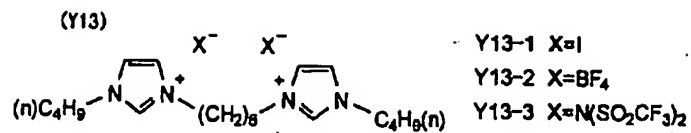
Y12-2 X=BF<sub>4</sub>Y12-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0024】

【化7】

11

12



【0025】

【化8】

30

40

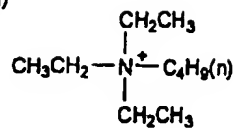
50



13

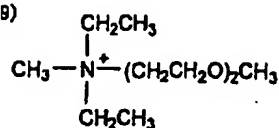
14

(Y18)



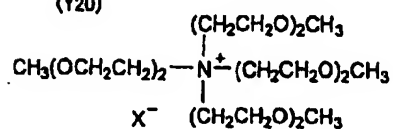
Y18-1 X=I  
Y18-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y18-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y19)



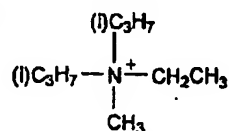
Y19-1 X=I  
Y19-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y20)



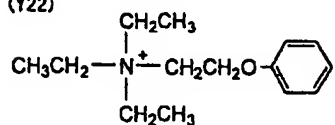
Y20-1 X=I  
Y20-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y21)



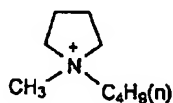
Y21-1 X=I  
Y21-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y22)



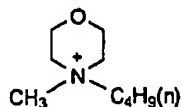
Y22-1 X=I  
Y22-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y23)



Y23-1 X=I  
Y23-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y23-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y24)



Y24-1 X=I  
Y24-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y24-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

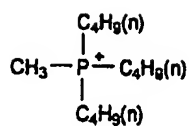
【0026】

【化9】

15

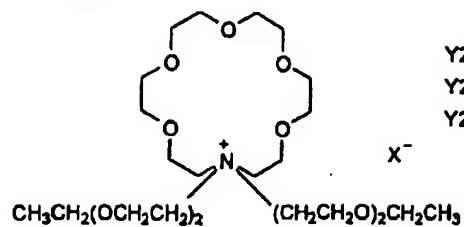
16

(Y25)



$\text{X}^-$  Y25-1  $\text{X}=\text{I}$   
 Y25-2  $\text{X}=\text{BF}_4$   
 Y25-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y26)



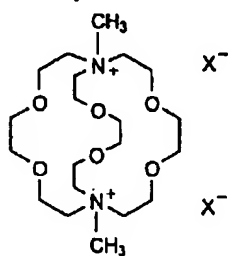
Y26-1  $\text{X}=\text{I}$   
 Y26-2  $\text{X}=\text{BF}_4$   
 Y26-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y27)



$\text{X}^-$  Y27-1  $\text{X}=\text{I}$   
 Y27-2  $\text{X}=\text{BF}_4$   
 Y27-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

(Y28)



Y28-1  $\text{X}=\text{I}$   
 Y28-2  $\text{X}=\text{BF}_4$   
 Y28-3  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

【0027】

【化10】

30

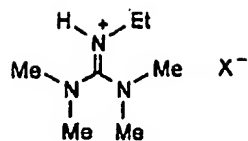
40

50

17

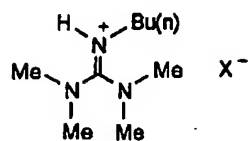
18

(Y29)



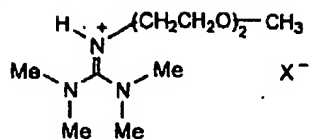
Y29-1 X=I  
 Y29-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y29-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y29-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y30)



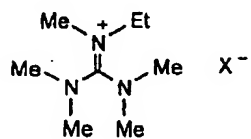
Y30-1 X=I  
 Y30-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y30-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y30-4 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(Y31)



Y31-1 X=I  
 Y31-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y31-3 X=BF<sub>4</sub>

(Y32)



Y32-1 X=I  
 Y32-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y32-3 X=BF<sub>4</sub>

【0028】

【化11】

30

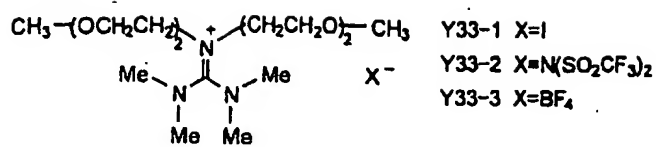
40

50

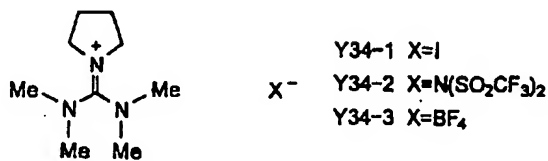
19

20

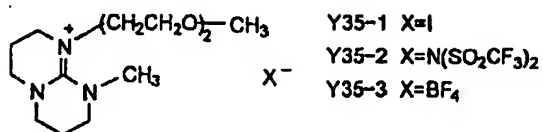
(Y33)



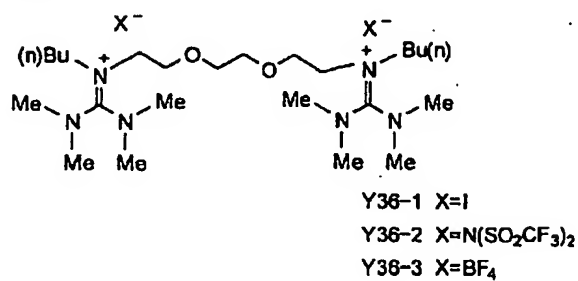
(Y34)



(Y35)



(Y36)



【0029】

【化12】

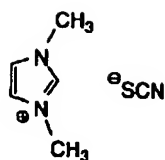
30

40

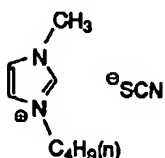
50

21

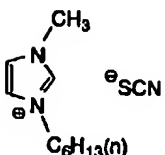
Y37-1



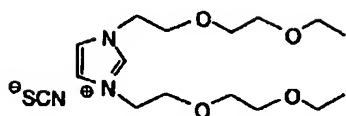
Y37-2



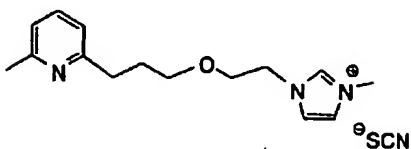
Y37-3



Y37-4



Y37-5



### 【0030】(3) 電荷移動層の形成

本発明の電荷移動層における溶融塩電解質の質量組成比は、p型無機化合物半導体に対して0.01質量%以上50質量%以下であることが好ましく、さらに0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

【0031】また、本発明の電荷移動層はアクセプタードーピングを行って、キャリア濃度や導電率を向上することも必要に応じて行うことができる。本発明のドーパントとして好ましく使用されるのは、ヨウ素、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート、NOPF<sub>6</sub>、SbCl<sub>5</sub>、I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、HC10<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>C10<sub>4</sub>、トリフルオロ酢酸、4-オドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、FeCl<sub>3</sub>、AuCl<sub>3</sub>、NOSbF<sub>6</sub>、AsF<sub>5</sub>、NOBF<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>[PMo12O<sub>40</sub>]、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、フラーレンC<sub>60</sub>等であるが、これに限定されるものではない。ドーパントを添加する場合の好ましい添加量はp型無機化合物半導体に対して0.0001質量%以上5質量%以下であり、さらに好ましい範囲は0.001質量%以上3質量%以下である。

【0032】本発明の電荷移動層の好ましい膜厚は、色素を吸着した半導体微粒子層と対極の間の厚さとして0.005 μm以上100 μm以下であり、さらに好ましくは0.01 μ

22

m以上50 μm以下である。

【0033】本発明のp型無機化合物半導体および溶融塩電解質を含有する電荷移動層は、次の3方式のいずれかによって形成することができる。

(形成法1) 同時形成法：p型無機化合物半導体および溶融塩電解質を含む溶液または分散液を色素吸着電極基板上に塗布して、両者を含む電荷移動層を形成する。

(形成法2) p型無機化合物半導体/溶融塩電解質逐次形成法：p型無機化合物半導体を色素吸着電極基板上に予め堆積させた後、溶融塩電解質をオーバーコートして形成する。

(形成法3) 溶融塩電解質/p型無機化合物半導体逐次形成法：色素吸着電極基板上に溶融塩電解質を堆積させた後に、p型無機化合物半導体層をその上に形成させる。

【0034】(形成法1)は塗布法を用いて行うことができる。塗布法によって電荷移動層を形成する場合、必要に応じて正孔をトラップしにくいバインダー樹脂や、レベリング剤、界面活性剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加した塗布液を調整し、スピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等の方法により塗布して電荷移動層を形成することができる。塗布に好ましく用いられる溶媒または分散媒はアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、ピリジン等であり、この中でもアセトニトリルが特に好ましい。また、本発明では塗布の際、色素吸着電極を加熱することが好ましく行われる。塗布時の好ましい基板温度は15℃以上200℃以下であり、さらに好ましくは40℃以上150℃以下である。

【0035】(形成法2)におけるp型無機化合物半導体層は、真空蒸着法、スパッタリング法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法を用いて形成することができる。真空蒸着法によりp型無機化合物半導体層を形成する場合、増感色素を担持した無機酸化物電極基板上に、一般にボート加熱温度50~400℃、真空度10<sup>-6</sup>~10<sup>-3</sup> Pa、蒸着速度0.01~50nm/sec、基板温度-50~+300℃、膜厚5nm~20 μmの範囲で蒸着条件を適宜選択し、蒸着することができる。(形成法2)における溶融塩電解質のオーバーコートは、好ましくは(形成法1)に記載された塗布法を用いて行われる。

【0036】(形成法3)における溶融塩電解質の堆積は、好ましくはキャスト法、スピンコート法、浸漬法等を用いて行われる。また、その後のp型無機化合物半導体層の形成は真空蒸着法、スパッタリング法、キャスト法、塗布法を用いて行うことができる。形成法2および形成法3において、溶融塩電解質とp型無機化合物半導体は、それぞれが分離し、積層した層構造を形成しても

よいし、相互に貫入して一層化した層構造をとってもよい。

#### 【0037】(B) 導電性支持体

導電性支持体は、(1) 導電層の単層、または(2) 導電層および基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0038】(1) の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

【0039】(2) の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0040】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100 $\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは40 $\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1 $\Omega/\square$ 程度である。

【0041】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0042】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1 $\text{m}^2$ 当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0043】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび銀が好ましい。金属リードは透明基板上に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜から

なる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板上に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0044】(C) 感光層

感光層において、半導体微粒子はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色増感された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

#### 【0045】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)、またはペロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。

【0046】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンゲステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0047】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>またはCuInSe<sub>2</sub>であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。

【0048】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましい。

【0049】半導体微粒子の粒径は一般にnm~ $\mu\text{m}$ のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5~200nmであるのが好ましく、8~100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01~100 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0050】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm

以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0051】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）に記載のゲル-ゾル法が好ましい。またDe gussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0052】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中で高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミカル・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0053】（2）半導体微粒子層  
半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0054】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0055】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、剥がれにくい膜を形成したり、分散液の粘度が調節可能となるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0056】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許268

1294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0057】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0058】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0059】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100 $\mu\text{m}$ である。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1～30 $\mu\text{m}$ が好ましく、2～25 $\mu\text{m}$ がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 $\text{m}^2$ 当たり塗布量は0.5～400gが好ましく、5～100gがより好ましい。

【0060】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や銨酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0061】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大せたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0062】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上級は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

#### 【0063】(3) 色素

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0064】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P

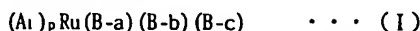
(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0065】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

#### 【0066】(a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

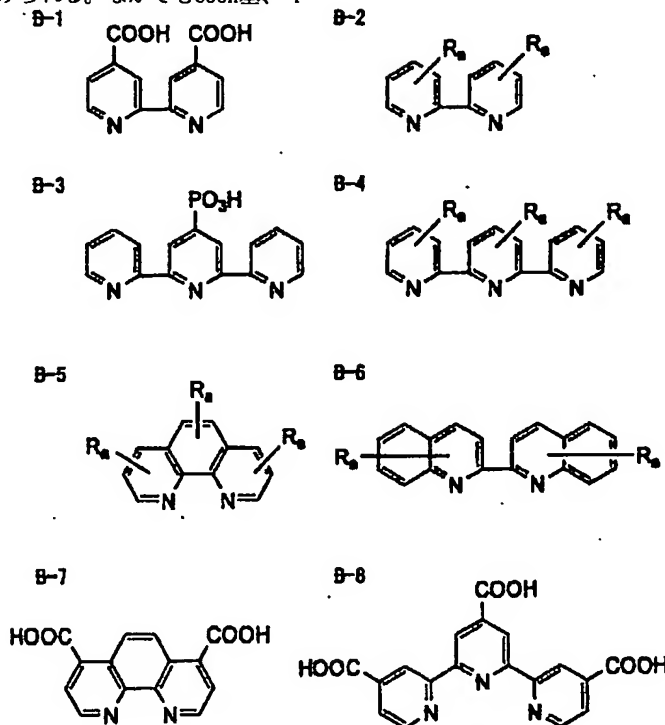
【0067】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：



により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A<sub>1</sub>はC1、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-8：

#### 【0068】

##### 【化13】



【0069】(ただし、R<sub>a</sub>は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数

7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成して



もよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリアル基およびアラルキル基のアリアル部分は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは

同一でも異なってもよい。

【0070】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

【化14】

No.	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>a</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	4,4'-COO <sup>-</sup> N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -n) <sub>4</sub>
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	4,4'-COO <sup>-</sup> N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -n) <sub>4</sub>
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

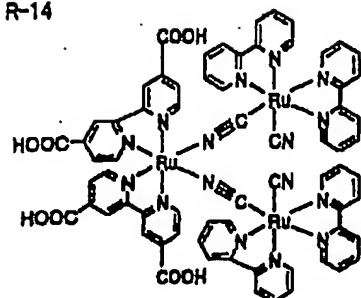
【0072】

【化15】

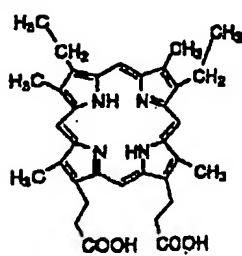
31

32

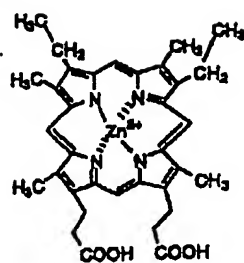
R-14



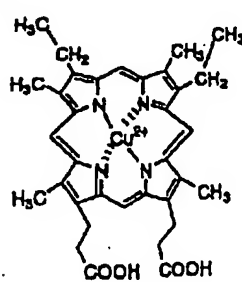
R-15



R-18



R-17



【0073】

30

【化16】

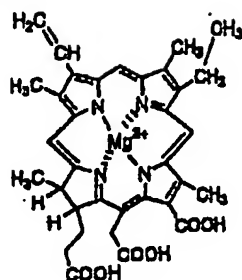
40

50

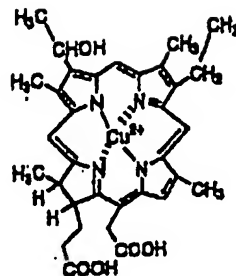
33

34

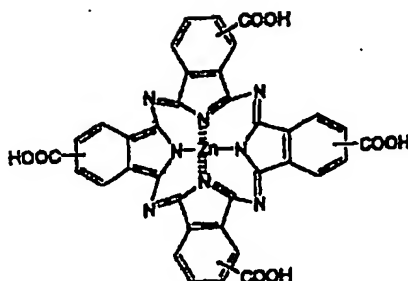
R-18



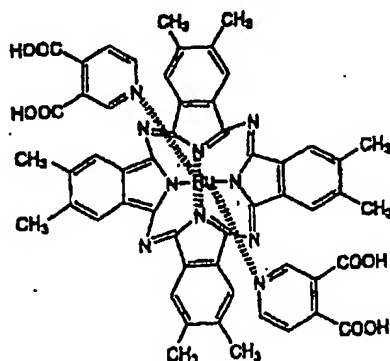
R-19



R-20



R-21



## 【0074】(b) メチン色素

本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodds Chemistry of Carbon Compounds)」

30 2nd.Ed.vol.IV,part B,1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献になどに記載されている。

## 【0075】(4) 半導体微粒子への色素の吸着

40 半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよい、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択で

きる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセタミド等）、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0076】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法またはスピン法が適当

であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0077】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0078】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80℃の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0079】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積（1m<sup>2</sup>）当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0080】会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0081】余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を

処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

#### 【0082】(D) 対極

対極は、光電変換素子を太陽電池としたとき、太陽電池の正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等）が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10μmが好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは5nm~3μmの範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては80Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

【0083】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0084】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0085】(E) その他の層

本発明では対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましいのはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、さらに好ましくはTiO<sub>2</sub>である。下塗り層はElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、1

0~500nmがさらに好ましい。

【0086】また、電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0087】(F) 光電変換素子の内部構造の具体例  
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせて様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2~図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0088】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設けたものの間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

【0089】〔2〕太陽電池

本発明の太陽電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕

事をさせるようにしたものである。太陽電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。以下、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池のモジュール構造について説明する。

【0090】本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

【0091】代表的なスーパーストレートタイプあるいはサブストレートタイプのモジュールは、片側または両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リードまたはフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力が外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート(EVA)等様々な種類のプラスチック材料をフィルムまたは充填樹脂の形で用いてもよい。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、または上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすることが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封およびモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料および封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

【0092】スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば、基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材料ーセル間接続用リード線、背面封止材料等と共に順次積層した後、背面基板または背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作製することがで

きる。

【0093】一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線、封止材料等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0094】本発明の光電変換素子を基板一体型モジュール化した構造の一例を図10に示す。図10は、透明な基板50aの一方の面上に透明な導電層10aを設けた後、下塗り層60を設置し、この上にさらに色素吸着半導体を含有した感光層20、電荷移動層30および金属対極導電層40を設けたセルがモジュール化されており、基板50aの他方の面には反射防止層70が設けられている構造を表す。このような構造とする場合、入射光の利用効率を高めるために、感光層20の面積比率（光の入射面である基板50a側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0095】図10に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、電荷移動層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッチング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、あるいはパターン塗布または広幅塗布後のレーザースクライビング、プラズマCVM (Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載)、研削等の機械的手法等によりパターンニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

【0096】以下にその他の部材や工程について詳述する。封止材料としては、耐候性付与、電気絶縁性付与、集光効率向上、セル保護性（耐衝撃性）向上等の目的に応じ液状EVA（エチレンビニルアセテート）、フィルム状EVA、フッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂の混合物等、様々な材料が使用可能である。モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間には、耐候性および防湿性が高い封止材料を用いるのが好ましい。また、透明フィラーを封止材料に混入して強度や光透過率を上げることができる。

【0097】封止材料をセル上に固定するときは、材料の物性に合った方法を用いる。フィルム状の材料の場合はロール加圧後加熱密着、真空加圧後加熱密着等、液またはペースト状の材料の場合はロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法が可能である。

【0098】支持基板としてPET、PEN等の可撓性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、生産性が高い。

【0099】発電効率を上げるために、モジュールの光取り込み側の基板（一般的には強化ガラス）の表面には反射防止処理が施される。反射防止処理方法としては、

反射防止膜をラミネートする方法、反射防止層をコーティングする方法がある。

【0100】また、セルの表面をグルーピングまたはテクスチャリング等の方法で処理することによって、入射した光の利用効率を高めることが可能である。

【0101】発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが最重要であるが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。光の反射率を高める方法としては、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着またはメッキする方法、セルの最下層にAl-MgまたはAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、アニール処理によって最下層にテクスチャー構造を作る方法等がある。

【0102】また、発電効率を上げるためにはセル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。セル同士を接続する方法としては、ワイヤーボンディング、導電性フレキシブルシートによる接続が一般的であるが、導電性粘着テープや導電性接着剤を用いてセルを固定すると同時に電気的に接続する方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等もある。

【0103】ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら前述の方法によって順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

【0104】以上詳述したように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0105】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロン（登録商標）コーティングした内容積200mlのステンレス製ベッセルに二酸化チタン（日本アエロジル社 Degussa P-25）15g、水45g、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30gを入れ、サンドグラインダーミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmにて2時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。この場合の二酸化チタン分散物の平均粒径は2.5μmであった（一次粒子の粒径は20nm〜30nm）。このときの粒径はMALVERN社製マスターサ

イザーにて測定したものである。

# 【0106】2. 色素を吸着したTiO<sub>2</sub>電極の作製

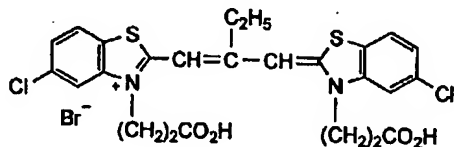
## 2-1. 電極A

素子構造が図1の態様となるようフッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス（日本板硝子製；25mm×100mm、面積抵抗10Ω/□）の導電面側の一部（端から5mm）をガラスで覆って保護した後、Electrochim. Acta40, 643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により二酸化チタン薄膜（膜厚60nm）を形成した。導電面側の一部（端から3mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、この上にガラス棒を用いて上記の二酸化チタン分散液を塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1時間風乾した。次に、このガラスを電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）に入れ、450℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し、7分間冷却した後、表1に示す色素のエタノール溶液（3×10<sup>-4</sup>モル/リットル）に室温で12時間浸漬した。色素吸着済みガラスをアセトニトリルで洗浄し自然乾燥し、25mm×10mm幅に切断加工して電極Aを得た。このようにして得られる感光層（色素の吸着した二酸化チタン層）の厚さは1.9μmであり、半導体微粒子の塗布量は3g/m<sup>2</sup>であった。なお、表1中の色素のうち、R-1、R-6等は前述のRu錯体色素の具体化合物例で示したものであり、S-1～S-3は下記に示すメチン色素である。

## 【0107】

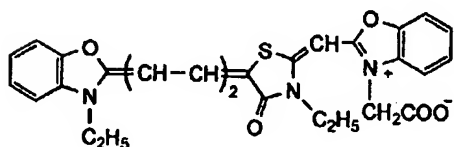
### 【化17】

S-1

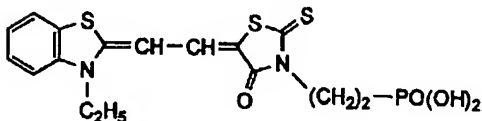


30

S-2



S-3



40

## 【0108】2-2. 電極B (J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1492-1496を基づいた電極作製処方)

チタネートライソプロポキシド1ml、氷酢酸5ml、イソプロパノール15mlを混合した溶液を激しく攪拌しながら、5mlの蒸留水をこの溶液にゆっくり滴下した。得られた白色のゲル状分散物（溶液T）を、125℃に加熱したホットプレートに置いた面積抵抗10Ω/□のフッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス（1.5cm×2.0cmサイズ）上に添加し、数分間放置した。この電極を電極Aの作製に用いたのと同じ電気炉に入れ、430℃で10分間焼成した。焼成後、電極上のひび割れた塗膜断片を取り除いた。この後、溶液Tを125℃に加熱した塗布済み電極に再度塗布して、焼成（430℃、10分）し、電極上の塗膜の断片を取り除く操作を20回繰り返して、TiO<sub>2</sub>膜厚3μmの電極を得た。この電極をアンモニア水溶液、蒸留水の順に浸漬し、洗浄して、50℃に加熱したアセトンで10分間洗浄した。色素吸着は、上述の洗浄済み電極を、70℃に加熱した色素のエタノール溶液（表1に示す色素25mg/エタノール50ml）に2分間浸漬した後、そのまま45分かけて室温まで冷却して行った。色素吸着した電極は蒸留水で洗浄して、窒素雰囲気下暗所で乾燥して電極Bを得た。

## 【0109】

### 【表1】

電池 No.	TiO <sub>2</sub> 電極	色素	電荷移動層形成法	電荷移動層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	溶融塩電解質	溶融塩電解質の質量組成 (質量% CuI)	対極形成法
1	電極 A	R-1	A 法	2.5	Y1-1	5	対極 1
2	電極 A	R-6	A 法	0.6	Y5-2	2.5	対極 1
3	電極 B	R-1	B 法	1.5	Y7-1	—	対極 2
4	電極 A	S-1	A 法	5	Y7-2	15	対極 1
5	電極 A	R-6	A 法	2	Y7-3	10	対極 1
6	電極 B	R-15	A 法	3	Y7-4	3	対極 1
7	電極 A	R-6	D 法	20	Y7-5	—	対極 1
8	電極 A	R-20	A 法	4	Y7-6	5	対極 2
9	電極 B	R-6	E 法	10	Y7-7	10	対極 1
10	電極 A	R-16	A 法	3	Y7-8	30	対極 1
11	電極 A	R-6	A 法	20	Y7-11	3.15	対極 1
12	電極 A	R-9	A 法	3	Y7-10	5	対極 1
13	電極 B	R-6	A 法	20	Y7-9	5	対極 1
14	電極 A	R-6	A 法	4	Y7-12	10	対極 1
15	電極 A	R-1	A 法	3	Y7-13	1	対極 2
16	電極 A	R-6	B 法	2	Y7-14	—	対極 1
17	電極 B	R-17	A 法	3	Y7-15	10	対極 1
18	電極 A	S-2	A 法	30	Y11-13	0.1	対極 1
19	電極 A	R-6	D 法	40	Y20-3	—	対極 2
20	電極 A	R-1	A 法	10	Y28-3	5	対極 1
21	電極 B	R-18	C 法	0.2	Y25-2	—	対極 1
22	電極 A	R-6	A 法	0.1	Y31-1	10	対極 1
23	電極 A	S-3	A 法	3	Y28-3	5	対極 1
24	電極 A	R-6	A 法	20	Y37-1	3.15	対極 1
25	電極 A	R-6	A 法	20	Y37-2	3.15	対極 1
26	電極 A	R-6	A 法	20	Y37-3	3.15	対極 1
27	電極 A	R-6	A 法	20	Y37-4	3.15	対極 1
28	電極 A	R-6	A 法	20	Y37-5	3.15	対極 1

### 【0110】3. 電荷移動層の形成

電荷移動層は以下に記載された同時形成法(A法)、溶融塩電解質オーバーコート法(B法およびC法)、溶融塩下塗り法(D法およびE法)の中から選択して形成した。

#### 【0111】A法：同時形成法(形成法1)

CuIのアセトニトリル溶液(3.2質量%)に、表1に記載された溶融塩電解質を表1に記載された質量組成となるよう添加、溶解して塗布液を作製した(塗布液A)。上記2で作製した電極(AもしくはB)の導電面露出部分およびセルの周辺1mm幅を粘着テープで保護し、100℃に過熱したホットプレートに載せて2分間放置した。0.2mlの塗布液Aを10分程度かけて、アセトニトリルを揮発させながらゆっくりに加え、塗布後、2分間ホットプレート上に放置して電荷移動層を形成させた。

#### 【0112】B法：溶融塩電解質オーバーコート法(形成法2)

上記2で作製した電極Aもしくは電極Bの導電面露出部分およびセルの周辺1mm幅を粘着テープで保護し、100℃に過熱したホットプレートに載せて2分間放置した。CuIのアセトニトリル溶液(3.2質量%)0.2mlを10分程度かけて、アセトニトリルを揮発させながらゆっくり電極(AもしくはB)に滴下・塗布後、2分間ホットプレート上に放置してCuI層を形成させた。この後、表1に記載の溶融塩電解質のアセトニトリル溶液(2.5質量%)30 $\mu\text{l}$ を導電面露出部分を粘着テープで保護された同電極上にスピコート(回転条件：300rpm, 5秒→3000rpm, 60秒)した。スピコート後の電極は100℃で1時間減圧乾燥した。

#### 【0113】C法：溶融塩電解質オーバーコート法(形

#### 成法2)

上記2で作製した電極Aもしくは電極Bの導電面露出部分およびセルの周辺1mm幅を粘着テープで保護し、真空蒸着装置[日本真空技術(株)製]の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボートにCuIを600mgを入れた。真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧したのち、CuI入りのボートを加熱して膜厚2 $\mu\text{m}$ の電荷移動層を形成した。この後、表1記載の溶融塩電解質のアセトニトリル溶液(2.5質量%)30 $\mu\text{l}$ を、B法と同様にスピコートし、減圧乾燥した。

#### 【0114】D法：溶融塩下塗り法(形成法3)

上記2で作製した電極Aもしくは電極Bの導電面露出部分を粘着テープで保護し、表1記載の溶融塩電解質のアセトニトリル溶液(2.5質量%)30 $\mu\text{l}$ を、B法と同様にスピコートし、減圧乾燥した。この後、CuIのアセトニトリル溶液(3.2質量%)0.2mlを10分程度かけて、アセトニトリルを揮発させながらゆっくり同電極に滴下・塗布後、2分間ホットプレート上に放置してCuI層を形成させた。

#### 【0115】E法：溶融塩下塗り法(形成法3)

D法と同様に電極Aもしくは電極Bの導電面露出部分を粘着テープで保護し、表1記載の溶融塩電解質のアセトニトリル溶液(2.5質量%)30 $\mu\text{l}$ を、B法と同様にスピコートし、減圧乾燥した。この後、C法と同様の蒸着法によって同電極上にCuI層を形成させた。

#### 【0116】4. 対極の設置と太陽電池の作製

光電変換素子は上記3のA法～E法によって形成した電荷移動層上に、以下の2通りの方法により対極を形成した。



(対極1) : 白金蒸着ガラス(白金層の膜厚 $=1\mu\text{m}$ 、ガラス膜厚 $=1.1\text{mm}$ 、サイズ $1\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ )の白金面を上記3で作製した電極の電荷移動層に合わせ、サンドイッチし、クリップで挟んで太陽電池を作製した。

(対極2) : 上記3で作製した電極の電荷移動層上に、上記3のC法と同じ真空蒸着装置を用いて、膜厚 $700\text{nm}$ の白金層を形成して太陽電池を作製した。

以上により、表1に示した組合せで、図1に示した基本構成、すなわち、ガラス50a、導電層10a、 $\text{TiO}_2$ 下塗り層60、色素の吸着した $\text{TiO}_2$ 電極層20、電荷移動層30、対極層40が順に積層された構成の本発明の太陽電池1~28が作製された。

#### 【0117】5. 比較電池の作製

##### 【比較例1】比較用太陽電池A

前述の本発明実施例で作製した色増感された $\text{TiO}_2$ 電極基板(電極A:  $1\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ 、色素種:R-6)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ねあわせた。次に、両ガラスの隙間に毛细管現象を利用して電解液(アセトニトリルと3-メチル-2-オキサゾリジノンの体積比90対10の混合物を溶媒とした沃素0.05モル/L、沃化リチウム0.5モル/Lの溶液)を染み込ませて比較用太陽電池Aを作製した。

【0118】【比較例2】比較用太陽電池B (Nature, Vol. 395, 8 October 1998, p583-585)

前述の本発明実施例と同様に色増感された $\text{TiO}_2$ 電極基板(電極A:  $1\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ 、色素種:R-6)上に、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)9, 9'-ビスピロフルオレン0.17モル/L、トリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロアンチモネート0.33モル/L、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]15\text{mモル/L}$ のクロロベンゼン/アセトニトリル $=100/5$ (体積比)溶液 $30\mu\text{L}$ をスピコート

( $1000\text{rpm}$ 、60秒)した。この後、室温で減圧乾燥し、さらに金蒸着し比較用太陽電池Bを得た。

【0119】【比較例3】比較用太陽電池C (J. Phys.

D: Appl. Phys. 31(1998) 1492-1496)

上記2-2で作製した膜厚 $3\mu\text{m}$ の色素吸着 $\text{TiO}_2$ 電極(電極B、色素種:R-6)を窒素雰囲気下、 $125^\circ\text{C}$ のホットプレート上に載せ、 $\text{CuI}$ を飽和させた無水アセトニトリル塗布液を、表面抵抗が $50\Omega/\square$ となるまで、アセトニトリルを揮発させながらゆっくりに加えた。塗布後、2分間ホットプレート上に放置した後、金を前述の導電性ガラス上に蒸着した基板でサンドイッチし、電極周囲を窒素雰囲気下、エポキシ樹脂でシールして比較用太陽電池Cを作製した。

【0120】【比較例4】比較用太陽電池D (Chem. Mater. 1998, 10, 1501-1509)

スプレー法(基板温度 $500^\circ\text{C}$ )で作製した膜厚 $100\text{nm}$ の $\text{TiO}_2$ 電極に $\text{Ru(II)LL(NCS)}$ (ここで $L=2,2,6,2$ -タービリジン-4-ホスホン酸、 $L=4,4$ -ジメチル-2,2-ビピリジン)を吸着させた。この電極を $\text{KSCN}$ および $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液に浸漬し、 $-0.1\sim -0.2\text{V vs SCE}$ でポテンシオスタチックに $\text{CuSCN}$ 層を形成させた。この後、 $150\text{W}$ キセノンランプ(入力光強度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ )に電極を20分暴露し、さらにグラファイト微粉末を $\text{CuSCN}$ 表面に付着させて対極層を形成し、比較用太陽電池Dを得た。

【0121】6. 光電変換効率の測定

$500\text{W}$ のキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルター(Oriel社製AM1.5)を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。前述の各太陽電池の導電性ガラスと対極層にそれぞれ、ワニ口クリップを接続し、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置(ケースレーSMU238型)にて測定した。これにより求められた各太陽電池の開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流密度( $J_{sc}$ )、形状因子( $FF$ )、および変換効率( $\eta$ )と24時間連続照射後の短絡電流密度および短絡電流密度の低下率を一括して表2に記載した。

【0122】

【表2】

電池 No.	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	FF	$\eta$ %	Wet サーマン J <sub>sc</sub> 低下率 mA/cm <sup>2</sup> %
1	2.7	0.48	0.48	0.635	2.62 3%
2	1.7	0.54	0.51	0.468	1.67 2%
3	1.4	0.62	0.55	0.482	1.41 1%
4	1.1	0.51	0.46	0.258	1.01 8%
5	2.1	0.69	0.53	0.785	2.09 1%
6	1.8	0.56	0.56	0.559	1.75 3%
7	2.3	0.56	0.61	0.783	2.18 5%
8	1.4	0.59	0.58	0.479	1.37 2%
9	2.6	0.61	0.57	0.904	2.50 4%
10	1.5	0.55	0.54	0.446	1.46 3%
11	6.4	0.43	0.55	1.520	6.25 2%
12	1.9	0.36	0.51	0.349	1.88 1%
13	1.8	0.51	0.37	0.342	1.78 2%
14	1.6	0.57	0.56	0.511	1.57 2%
15	2.8	0.49	0.53	0.727	2.72 3%
16	2.3	0.56	0.48	0.618	2.19 5%
17	2.4	0.58	0.56	0.780	2.35 2%
18	1.0	0.51	0.58	0.296	0.92 8%
19	2.1	0.48	0.57	0.575	2.02 4%
20	1.7	0.58	0.54	0.532	1.67 2%
21	1.3	0.47	0.57	0.348	1.21 7%
22	1.9	0.46	0.54	0.472	1.82 4%
23	1.3	0.49	0.51	0.325	1.18 9%
24	4.8	0.42	0.49	0.989	4.44 7%
25	5.4	0.41	0.47	1.048	5.01 8%
26	5.4	0.42	0.47	1.110	5.17 4%
27	3.7	0.45	0.48	0.810	3.55 5%
28	1.3	0.63	0.63	0.518	1.22 6%
比較用太陽電池 A	8.6	0.64	0.63	4.032	0.60 93%
比較用太陽電池 B	0.9	0.34	0.50	0.170	0.49 43%
比較用太陽電池 C	4.4	0.38	0.34	0.661	0.22 95%
比較用太陽電池 D	0.4	0.29	0.36	0.049	0.14 66%

【0123】比較用太陽電池Aと比べ、本発明の太陽電池では経時劣化が大きく改善されている。また比較用太陽電池B、CおよびDと比べ、本発明の太陽電池では経時劣化が改善されているのに加えて、湿式太陽電池（比較用太陽電池A）からの光電変換特性の低下が小さいことが明らかである。

【0124】

【発明の効果】本発明の光電変換素子および太陽電池は、光電変換効率が高く、かつ、経時での特性劣化が少ない特性を有し、太陽電池として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す

部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型太陽電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷移動層

40・・・対極導電層

40a・・・透明対極導電層

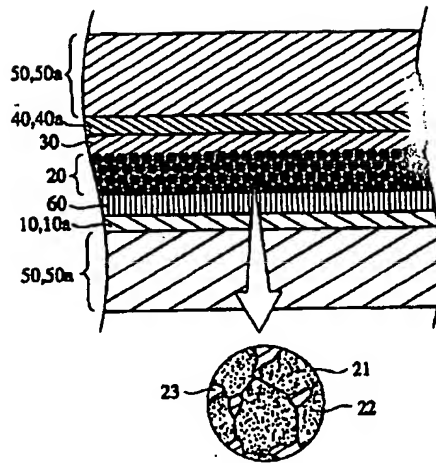
50・・・基板

50a・・・透明基板

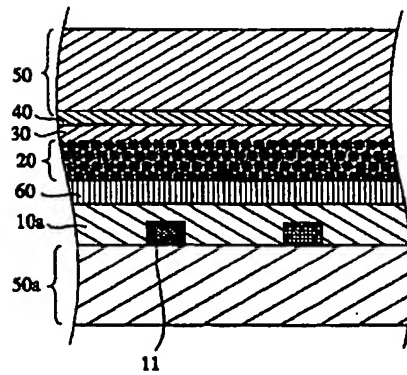
60・・・下塗り層

70・・・反射防止層

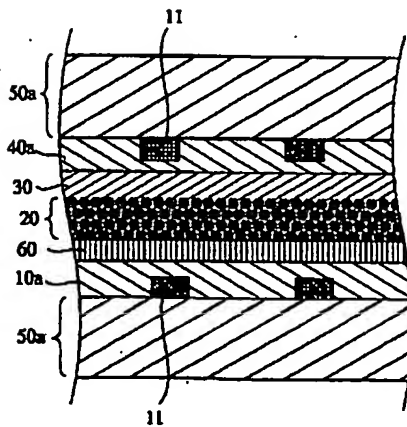
【図1】



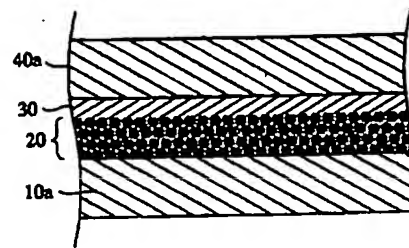
【図3】



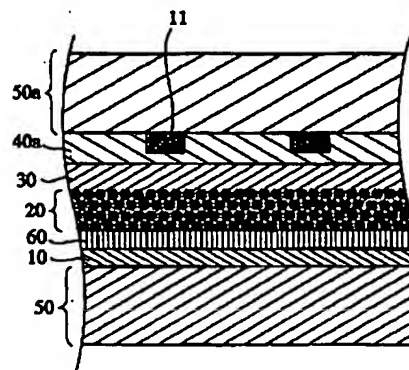
【図5】



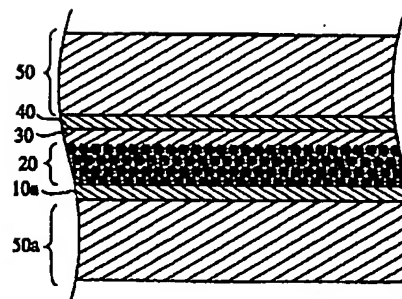
【図2】



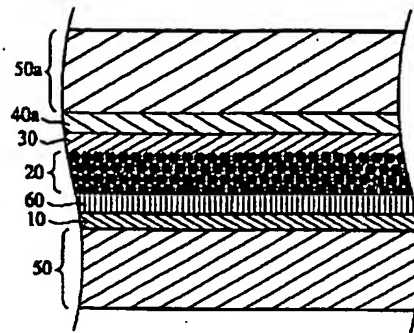
【図4】



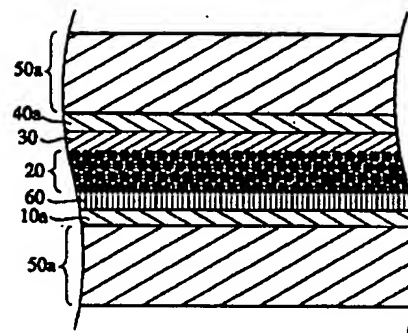
【図6】



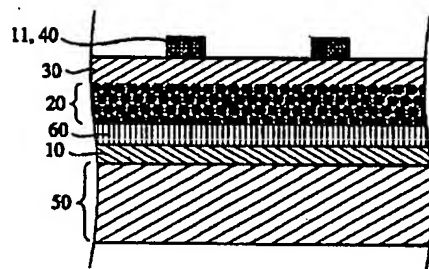
【図7】



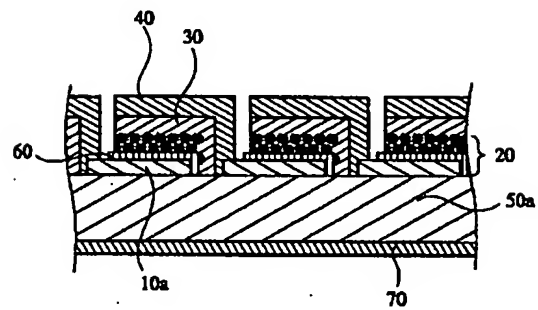
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 千 昌一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 CC17 EE01 EE16  
EE20 HH08